

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 6 月 17 日 (17.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/050743 A1(51) 国際特許分類: C08G 75/04, C08L
81/02, C08K 3/00, 5/5415

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015141

(22) 国際出願日: 2003 年 11 月 27 日 (27.11.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-350767 2002 年 12 月 3 日 (03.12.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油
化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都 墨田区 横綱一丁目
6 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 樋口 弘幸
(HIGUCHI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県 市原市 姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 千賀 実 (SENGA, Mi-
noru) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県 市原市 姉崎海岸
1 番地 1 Chiba (JP). 坪倉 豊 (TSUBOKURA, Yutaka)
[JP/JP]; 〒299-0107 千葉県 市原市 姉崎海岸 1 番地 1
Chiba (JP).(74) 代理人: 渡辺 喜平 (WATANABE, Kihei); 〒101-0041 東
京都 千代田区 神田須田町一丁目 2 番 芝信神田ビ
ル 3 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).添付公開書類:
— 国際調査報告書2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYARYLENE SULFIDE RESIN, COMPOSITION THEREOF, AND PROCESSES FOR PRODUCING THESE

(54) 発明の名称: ポリアリーレンスルフィド樹脂及びその組成物、並びにこれらの製造方法

(57) Abstract: A polyarylene sulfide resin which has an index of coupling reactivity at 320°C of 2.0 or lower and an amount of SO₂ generated therefrom at 300°C of 0.02 mg/g or smaller; and a process for producing the polyarylene sulfide resin, which comprises polymerizing lithium sulfide with a polyfunctional halogenated aromatic compound in an aprotic organic solvent and then washing the resultant polymer in a molten state. A composition comprising the polyarylene sulfide resin obtained by such process and an inorganic filler is reduced in unevenness of flowability from lot to lot and is reduced in sulfur odor emission during molding.(57) 要約: 320°Cでのカップリング反応性指数が2.0以下であり、300°CでのSO₂発生量が0.02mg/g以下であるポリアリーレンスルフィド樹脂を、非プロトン性有機溶媒中で、硫化リチウムと、多官能ハロゲン化芳香族化合物とを重合反応させ、さらに、重合反応後、熔融状態で洗浄することにより製造する。このような製造方法で得られたポリアリーレンスルフィド樹脂と、無機フィラーとを含む組成物は、ロットによる流動性のブレが少なく、成形時の硫黄臭の発生が少ない。

WO 2004/050743 A1

明 細 書

ポリアリーレンスルフィド樹脂及びその組成物、並びにこれらの製造方法

5 技術分野

本発明は、ポリアリーレンスルフィド樹脂及びその組成物、並びにこれらの製造方法に関する。

背景技術

10 ポリアリーレンスルフィド樹脂の中でも、主たるポリマーであるポリフェニレンスルフィド樹脂は、その優れた耐熱性、難燃性、剛性、耐溶剤性、電気絶縁性を生かし、自動車、電気・電子部品等に使用されてきた。

特に、ポリフェニレンスルフィド樹脂は、無機フィラーと複合化して使用されることが多い。通常、複合化は押出機内で実施されるが、その際、樹脂が高分子
15 量化することがよくある。また、この高分子量化の程度は、微妙な混練条件（例えば、押出機内の温度や樹脂の滞留時間等）のブレにより容易に変化する。その結果、このような樹脂を用いた樹脂組成物では、その流動性がロットにより異なるという問題が発生していた。そして、この問題は、カップリング反応性が高く、高分子量化し易いポリアリーレンスルフィド樹脂を用いた組成物では、より顕著
20 であった（例えば、特開平6-256517号公報参照。）。また、この問題を解決するため、流動性のブレを多少改良した樹脂組成物も開示されているが、さらに、これを改良することが望まれた（例えば、特開平11-335559号公報及び特開2000-80275号公報参照。）。

一方、ポリアリーレンスルフィド系材料の成形現場では、独特の硫黄臭が蔓延
25 しており、長時間作業した場合の人体への影響が懸念されている。例えば、特開平6-256517号公報の樹脂組成物では、成形時の硫黄臭が激しく、その成形作業環境は、好ましくない状態にあった。また、特開平11-335559号公報及び特開2000-80275号公報の樹脂組成物では、成形時の硫黄臭は、依然として多いままであった。

30 本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、ロットによる流動性のブレが

少なく、成形時の硫黄臭の発生が少ないポリアリーレンスルフィド樹脂及びその組成物、並びにこれらの製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

- 5 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ポリアリーレンスルフィド樹脂のカップリング反応性指数及び SO_2 発生量を特定量以下にすることが有効であることを見出し、本発明を完成させた。

本発明によれば、以下のポリアリーレンスルフィド樹脂及びその組成物等が提供される。

- 10 1. 320°C でのカップリング反応性指数が2.0以下であり、 300°C での SO_2 発生量が 0.02mg/g 以下であるポリアリーレンスルフィド樹脂。
2. 非プロトン性有機溶媒中で、硫化リチウムと、多官能ハロゲン化芳香族化合物とを重合反応させることを含む1のポリアリーレンスルフィド樹脂の製造方法。
3. さらに、重合反応後、熔融状態で洗浄することを含む2のポリアリーレンス
15 ルフィド樹脂の製造方法。
4. さらに、洗浄後、シラン系カップリング剤を添加して熔融混練することを含む3のポリアリーレンスルフィド樹脂の製造方法。
5. 1のポリアリーレンスルフィド樹脂と、無機フィラーとを含むポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。
20 6. さらに、シラン系カップリング剤を含む5のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。
7. 1のポリアリーレンスルフィド樹脂と、無機フィラーとをブレンドして、熔融混練し、さらに、熔融混練時にシラン系カップリング剤を添加することを含む6のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の製造方法。

25

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂について説明する。

- 本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂は、 320°C でのカップリング反応性指数が2.0以下、好ましくは1.5以下であり、 300°C での SO_2 発生量
30 が 0.02mg/g 以下、好ましくは 0.01mg/g 以下である。

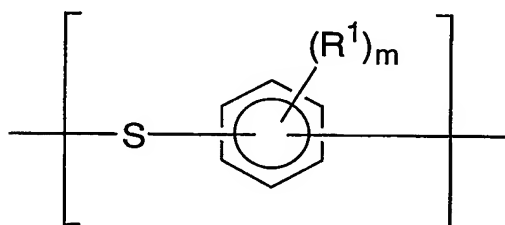
カップリング反応性指数が2.0を超えると、ロットによる流動性のバラツキが大きくなる。また、 SO_2 発生量が 0.02mg/g を超えると、硫黄臭が多くなる。

本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂は、溶液粘度（ウペローデ粘度計を用い、測定溶媒： α -クロロナフタレン、測定濃度： 0.4g/dl 、測定温度： 206°C で測定した値）が、好ましくは $0.10\sim 0.50\text{dl/g}$ 、より好ましくは $0.13\sim 0.35\text{dl/g}$ である。

また、残留アルカリ金属量が、好ましくは 100ppm 以下、より好ましくは 80ppm 以下である。

10 本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂は、カップリング反応性指数及び SO_2 発生量が上記範囲内であれば、その構造は特に制限されない。好適例は、 $-\text{Ar}-\text{S}-$ （ただし、 Ar は、アリール基である）で表される繰り返し単位を70モル%以上含有している樹脂であり、その代表例は、下記一般式（1）で表される繰り返し単位を70モル%以上含有している樹脂である。

15



(1)

20 [式中、 R^1 は、炭素数6以下のアルキル基及びアルコキシ基、フェニル基、カルボン酸及びその金属塩、アミノ基、ニトロ基、並びにフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子からなる群から選ばれる置換基であり、 m は、 $0\sim 4$ の整数である。]

上記一般式（1）において、 R^1 は、好ましくは、カルボン酸である。また、 m は、好ましくは、 $0\sim 2$ である。

本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂は、上記一般式（1）で表される繰り返し単位以外に、共重合構成単位として、メタフェニレンスルフィド単位、オルソフェニレンスルフィド単位、 p, p' -ジフェニレンケトンスルフィド単位、

25

p, p'-ジフェニレンスルホンスルフィド単位、p, p'-ビフェニレンスルフィド単位、p, p'-ジフェニレンエーテルスルフィド単位、p, p'-ジフェニレンメチレンスルフィド単位、p, p'-ジフェニレンクメニルスルフィド単位、ナフチルスルフィド単位等を30モル%未満含んでもよい。

- 5 本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂では、カップリング反応性指数及びS O₂発生量を上記範囲内とするため、樹脂中のジスルフィド構造(—S—S—)やチオール構造(—SH)を少なくすることが好ましい。ただし、これらの構造を樹脂中から完全に無くしてしまうと、樹脂組成物の流動性のブレは少なくなるが、無機フィラーとの濡れ性が著しく低下し、強度の低下を招くことになる。そこで、本発明では、樹脂組成物の流動性のブレと強度とのバランスを保つため、
10 これらの構造を樹脂中に僅かに存在させておくことが肝要である。

以下、本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂の製造方法について説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。

- 本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂は、重合溶媒中で、硫黄源と、多官能
15 ハロゲン化芳香族化合物とを重合反応させて製造することができる。

- 本発明では、好ましくは、まず、重合溶媒中で、硫黄源と、ジハロゲン化芳香族化合物とを重合反応させて、直鎖ポリアリーレンスルフィド樹脂(プレポリマー)を製造し、次に、このプレポリマー、又はこのプレポリマーが溶解している溶液若しくはスラリーに、必要に応じて、3官能以上のハロゲン化芳香族化合物
20 (分岐剤)、ジハロゲン化芳香族化合物、重合溶媒、硫黄源等を添加し、これらを重合反応させる。

- プレポリマーの溶液粘度(測定条件は上記と同様)は、好ましくは0.05～0.25dl/g、より好ましくは0.07～0.20dl/gである。溶液粘度が0.05dl/g未満になると、低分子量のポリアリーレンスルフィド樹脂
25 も生成するため、分子量分布が広くなり、その結果、成形時にガスが発生したり、成形品の耐熱性が低下したりする場合がある。一方、0.25dl/gを超えると、ポリアリーレンスルフィド樹脂の高分子量化が激しく進行し、流動性に優れた樹脂を得ることが困難になる場合がある。

- プレポリマーの製造方法は、公知の直鎖ポリアリーレンスルフィド樹脂の製造
30 方法に準拠してよい。このとき、プレポリマーの溶液粘度が上記範囲となるよう

に、重合時間等を適宜設定することができる。例えば、重合時間は、重合助剤や水の有無等により変動するが、好ましくは0.1～4時間、より好ましくは0.1～2時間とする。重合時間がこの範囲外になると、プレポリマーの溶液粘度が上記範囲外になる場合がある。プレポリマーの製造に用い、又はプレポリマーに
5 添加するジハロゲン化芳香族化合物の好適例としては、パラジクロロベンゼン等が挙げられる。

分岐剤は、公知のものを使用してよく、例えば、特開昭56-28217号公報に記載のトリクロロベンゼン、トリプロモベンゼン、テトラクロロナフタレン等の3個以上のハロゲン置換基を持つポリハロ芳香族化合物や、ジハロゲン化ア
10 ニリン、ジハロゲン化ニトロベンゼン等が挙げられる。その中でも、特に、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、1, 3, 5-トリクロロベンゼンが好ましい。

分岐剤の添加割合は、求める分岐度に合わせて定められるが、硫黄源に対して、好ましくは0.05～0.5モル%、より好ましくは0.1～0.3モル%である。添加割合が0.05モル%未満になると、流動性が不十分になる場合がある。
15 一方、0.5モル%を超えると、強度や靱性が不足する場合がある。

重合溶媒は、ポリアリーレンスルフィド樹脂の重合に使用できる公知の溶媒を使用してよく、例えば、特開昭56-28214号公報に記載の有機アミド溶媒等の非プロトン性有機溶媒が挙げられる。その中でも、特に、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）が好ましい。

20 本発明の方法では、上述したように、重合に際し、これら重合溶媒を状況に応じて追加することができる。例えば、プレポリマーが固体状の場合は、重合を実行できるに足る量を添加すべきである。一方、プレポリマーが溶媒に溶解している場合、又はスラリー状の場合は、必ずしも重合溶媒を添加する必要はない。重合溶液中における重合溶媒の存在量は、プレポリマーの繰返し単位のモル数に
25 対し、モル比で2～20が好ましく、3～15がより好ましい。

本発明では重合系を相分離状態に保つことが肝要である。硫黄源としては相分離状態を保つものであれば何でもよい。例えば、特開昭56-28217号公報に記載のアルカリ金属スルフィドやアルカリ土類金属が挙げられる。その中でも硫化リチウムが好ましい。また、硫化リチウムを用いる場合は、相分離剤として
30 LiCl、CH₃COOM（M=Li、Na等）、H₂O等を併用する。これら

の硫黄源を用いると、樹脂中のジスルフィド構造やチオール構造を、本発明における好適な存在量まで効果的に低減することができる。重合溶液中に含まれる硫黄源の存在量は、プレポリマーの繰り返し単位のモル数に対し、好ましくは10モル%以下、より好ましくは0.9~6モル%である。10モル%を超えると、
5 解重合等の分解反応が進行する場合がある。さらに、必要な場合には、水酸化ナトリウムを、プレポリマーの繰り返し単位のモル数に対して、モル比で、好ましくは0~10、より好ましくは1~5添加してもよい。

重合温度は、好ましくは230~290℃、より好ましくは240~280℃、特に好ましくは250~275℃である。

10 重合時間は特に制限されないが、好ましくは0.1~24時間、より好ましくは0.5~10時間、特に好ましくは0.5~2時間である。尚、重合時間は、重合温度、触媒等により影響されるが、必要以上に長過ぎると、得られる樹脂の強度が低下したり、一部が分解して低分子量成分が増えた樹脂が得られたりするため、経済的にも物性面でも不利になる場合がある。

15 重合反応後、反応溶液から本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂を取り出し、それを精製する方法は、次の熔融洗浄手段が好ましい。即ち、ポリアリーレンスルフィド樹脂のNMP溶液を、230~290℃に保ち、そこに洗浄液（水／NMP混合液、場合により NNH_4Cl 等の中和剤を含む）を注入して洗浄を行い、樹脂を静置分離する。本発明では、この洗浄・分離操作により、樹脂中のジ
20 スルフィド構造やチオール構造を、本発明における好適な存在量までかなり効率的に削減することができる。また、本発明では、中和剤を含む場合として、重合時に過剰のアルカリ（ LiOH 等）を用いた場合、末端 SLi 基を SH とする場合等が挙げられる。

精製後、得られたポリアリーレンスルフィド樹脂は、押出機等に通し、熔融混
25 練してペレット化することができる。また、熔融混練の際には、アミノシラン系、メルカプトシラン系、エポキシシラン系等の各種シラン系カップリング剤を添加することができる。本発明では、好ましくは、アミノシラン系及びエポキシシラン系カップリング剤を用いる。シラン系カップリング剤を添加して熔融混練することにより、成形品の強度を向上できる。

30 本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂は、種々の無機フィラーと複合化する

ことにより、ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物とすることができる。本発明で用いることができる無機フィラーは、特に制限されない。無機フィラーとしては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、チタン酸カリウムウイスカ、炭化ケイ素ウイスカ、マイカセラミック繊維、ウォストナイト、マイカ、タルク、
5 シリカ、アルミナ、カオリン、クレー、シリカアルミナ、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、二硫化モリブデン、黒鉛、酸化鉄、ガラスビーズ、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、窒化ケイ素、ハイドロタルサイト等が挙げられる。このうち、好ましくはガラス繊維である。これらは、一種単独で用いてもよく、また、二種以上を組合せて用
10 いてもよい。

本発明の樹脂組成物では、ポリアリーレンスルフィド樹脂と、無機フィラーとの配合割合は特に制限されず、目的とする実用物性等が得られる範囲内で適宜調節することができる。

この樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、上述したシラン系カップリング剤、無機系顔料、有機系顔料、他の樹脂等を添加することができる。
15 シラン系カップリング剤の好適例は、上記と同様である。

このような樹脂組成物は、例えば、本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂と、無機フィラーとを、ブレンドして、熔融混練することにより製造することができる。尚、これらに加え、シラン系カップリング剤をさらに含む樹脂組成物を製造
20 するときは、好ましくは、カップリング剤を熔融混練時に添加する。

本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂は、カップリング反応性指数が2.0以下であるため、その組成物は、ロットによる流動性のブレが少なくなり、その結果、成形条件の調整が容易となる。特に、ガラス繊維を含む樹脂組成物では、通常、ガラス繊維表面にカップリング剤が塗布されており、それが樹脂の高分子
25 量化に寄与するため、これとの反応性が大きい樹脂は、混練条件のブレの影響を受け易く、その結果、分子量のブレが大きくなり、これに伴って組成物の流動性のブレも大きくなるが、本発明の樹脂は、上述したようにカップリング反応性が小さいため、樹脂組成物の流動性のブレを、ガラス繊維を含む場合でも小さくすることができる。

30 また、本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂は、分解ガスである SO_2 発生

量が0.02mg/g以下であるため、これに由来する樹脂組成物の成形時の硫黄臭が少なくなり、その結果、良好な作業環境を保つことができる。

本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂及びその組成物は、射出成形、押出成形その他の公知の成形法により成形することが可能である。これらを成形してなる成形品は、自動車部品、電気・電子部品等の分野において好適に使用することができる。

[実施例]

次に、実施例により本発明を具体的に示すが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。尚、ポリアリーレンスルフィド(PAS)樹脂の物性パラメータは、以下のようにして測定した。

(1) カップリング反応性指数(CRI)

下記式よりCRIを求めた。

$$CRI = \eta_2 / \eta_1$$

η_1 : PAS樹脂を混練して得られた材料Aの複素粘度

15 η_2 : PAS樹脂100重量部に、アミノシラン系カップリング剤2重量部を添加し、混練して得られた材料Bの複素粘度

[混練方法]

成和テクニカ社製ラボプラスト制御装置に、2軸スクリュウ及び容量30ccのバッチ式反応器を取り付け、材料A、Bを以下のように混練した。

20 材料A : 反応器にPAS樹脂15gを投入し、温度320℃、スクリュウ回転数70rpmで5分間混練した。

材料B : 反応器にPAS樹脂15g、アミノシラン系カップリング剤(SH6020(商品名)、東レダウコーニング社製)0.3gを投入し、温度320℃、スクリュウ回転数70rpmで5分間混練した。

25 [複素粘度の測定方法]

レオメトリックス社製RMSを用い、320℃、歪み30%、周波数2.5s⁻¹で、材料A、Bの複素粘度を測定した。

(2) SO₂発生量

PAS樹脂2gを加熱管で加熱(300℃、60分、窒素下)し、10ml
30 の1%過酸化水素水に発生ガスをトラップした。この溶液中のSO₄イオンをイ

オンクロマトで測定し、その量を樹脂 1 g 当りに換算し、それを SO_2 発生量として定義した。

(3) 10 kg 荷重メルトインデックス (MI_{10})

東洋精機社製メルトインデクサーを用い、温度 300℃、荷重 10 kg、オリフィス $L/D = 20/1$ で測定した。尚、実施例 4 及び比較例 2 の PAS 樹脂は、2.16 kg 荷重でそれぞれ測定した。

(4) 溶液粘度

上記の条件及び方法で測定した。

また、PAS 樹脂組成物の実用物性は、以下のようにして求めた。

10 (1) スパイラルフロー長さ (SFL)

東芝機械製 30 トン射出成形機 (IS30EPN) で、厚み 1 mm のスパイラルフロー金型を用いて、射出圧力 98 MPa (設定 49%)、樹脂温度 320℃、金型温度 135℃、射出時間 10 秒の成形条件で射出し、流動末端までの長さをスパイラルフロー長さとして求めた。

15 (2) 曲げ強度

日本製鋼所製 50 トン射出成形機 (J750EP) を用いて、 $127 \times 12.7 \times 3.18$ mm の試験片を、樹脂温度 320℃、金型温度 135℃ で成形した。測定は、ASTM-790 に準拠した。

(3) 硫黄臭

20 (2) の試験に用いるテストピースを射出成形で作成する際に、成形機周辺の臭気を官能試験により判定した。表 2 及び表 3 では、硫黄臭が弱い場合を「×」とし、硫黄臭が強い場合を「○」とした。

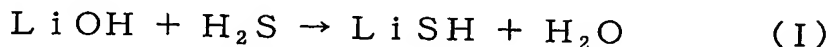
実施例 1

[プレポリマーの合成]

25 (1) 水硫化リチウムの調製

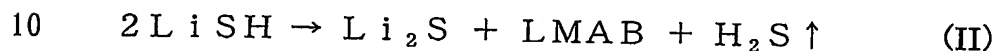
攪拌翼の付いた原料合成槽 (1m^3) に、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 554 kg と、水酸化リチウム ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 100 kg とを仕込み、昇温して 140℃ に保ち、原料 LiOH 中に含まれる水を回分蒸留により除去した。この操作終了後、130℃ に保ったまま、気体状の硫化水素 (H_2S) を 65 Nk τ 吹き込んだ。この操作により下記式 (I) の反応が進行し、

水酸化リチウムと、硫化水素とが反応して水硫化リチウム (LiSH) が生成した。



(2) 硫化リチウムの調製

- 5 その後、硫化水素の吹き込みを停止し、合成槽を 205°C まで昇温した。昇温に伴い、硫化水素を吹き込んだ際に副生する水を回分蒸留により除去すると共に、下記式 (II) の反応を進行させた。この反応により、水硫化リチウムから、硫化リチウム (Li_2S) 49.62 kg (1.08 kmol) と、N-メチルアミノ酪酸リチウム (LMAB) との混合物が生成した。



(3) プレポリマーの合成

上記式 (II) の反応終了後、パラジクロロベンゼン (PDCB) 154 kg (1.05 kmol) と、純水 5.83 kg とを合成槽に投入し、 210°C で5時間プレ縮合操作を実施してプレポリマーを合成した。

15 [PAS樹脂の合成]

- 上記 (3) で得られたプレポリマーに、 90°C で、PDCB 14.8 kg (0.10 kmol) と、1, 2, 4-トリクロロベンゼン (TCB) 0.392 kg (0.00216 kmol) と、NMP 80 kg とを加えた。この混合物を、チャージ量 15.0 kg/hr で、1段CSTR (連続攪拌槽型反応機) の
- 20 反応槽に投入し、平均滞留時間 $\tau = 3$ 時間で重合反応 (260°C) を行い、PAS樹脂を合成した。次に、反応槽から排出される反応液を静置槽 (260°C) に導き、反応液相とPAS樹脂相とを分離した。尚、反応槽の出口では、PAS樹脂相中に含まれる塩化リチウムを洗浄除去する目的で、洗浄液 (H_2O / NMP 混合液、中和剤として NH_4Cl を含む) が注入された。静置槽底部より
- 25 抜き出した高分子量PAS樹脂相に再度洗浄液を注入し、接触混合した後、静置槽で分離した。この洗浄・分離操作を3段繰り返し、得られたPAS樹脂相を脱揮機能付押出機に導き、揮発性溶媒 (主にNMP) を除去した後、水冷し、ペレタイジングを行い、PAS樹脂 (PAS1) を得た。この樹脂の生産量は、約 2 kg/hr であった。この樹脂の物性パラメータの評価結果を表1に示す。

30 実施例2

実施例1で得られたPAS樹脂100重量部に対し、上記のアミノシラン系カップリング剤(SH6020)1.0重量部を添加し、2軸押出機を用いて、310℃で熔融混練してペレット化し、得られたPAS樹脂(PAS2)の物性パラメータを評価した(表1)。

5 実施例3

実施例2において、アミノシラン系カップリング剤の代わりに、エポキシシラン系カップリング剤(SH6040(商品名)、東レダウコーニング社製)を用いた以外は、実施例2と同様にしてPAS樹脂(PAS3)を調製し、物性パラメータを評価した(表1)。

10 実施例4

実施例1において、プレポリマー調製後にTCBを加えず、また、PDCB量を28.4kg(0.192kmol)に変更した以外は、実施例1と同様にしてPAS樹脂(PAS4)を調製し、物性パラメータを評価した(表1)。

実施例5

- 15 実施例1において、プレポリマー調製後に加えるTCB量を0.980kg(0.0054kmol)に変更した以外は、実施例1と同様にしてPAS樹脂(PAS5)を調製し、物性パラメータを評価した(表1)。

比較例1

- 1m³の反応器に、フレーク状硫化ソーダ(60.9重量%Na₂S)128.15kgと、NMP300.0kgとを仕込んだ。窒素気流下、攪拌しながら204℃まで昇温して、水30.67kgを留出させた。その後、オートクレーブを密閉して180℃まで冷却し、PDCB150.00kg(Na₂Sとのモル比が約0.980)と、NMP120kgとを仕込み、昇温を開始した。液温220℃で3時間攪拌して反応させた後、TCB0.363kg(硫化ソーダ
25 に対して約0.2モル%)を小型高圧ポンプで反応器に圧入した。その後、昇温して、液温260℃で3時間攪拌し、次に降温させた。

得られたスラリーをフィルターで濾過し、80℃の温水洗を三回行った後、120℃で約5時間、熱風循環乾燥機中で乾燥し、白色粉末状のPAS樹脂(PAS6)を得た。この樹脂の物性パラメータの評価結果を表1に示す。

30 比較例2

比較例 1 において、TCB を用いなかった以外は、比較例 1 と同様にして PAS 樹脂 (PAS 7) を調製し、物性パラメータを評価した (表 1)。

表 1

	PAS 樹脂			
	CRI	SO ₂ 発生量 (mg/g)	MI ₁₀ (g/10分)	溶液粘度 (dL/g)
実施例 1	0.92	0.006	30.5	0.22
実施例 2	0.99	0.004	29.6	0.22
実施例 3	1.00	0.005	29.1	0.23
実施例 4	0.95	0.005	59.0 ^{*1}	0.16
実施例 5	0.89	0.006	28.9	0.22
比較例 1	4.1	0.025	84.3	0.20
比較例 2	2.9	0.028	61.3 ^{*2}	0.16

5 *1 : 2.16 kg 荷重で測定した。

実施例 6 ~ 12、比較例 3 ~ 7

[PAS 樹脂組成物]

上記の PAS 1 ~ PAS 7、DICEP 社製 LN2 (市販の PAS 樹脂、商品
 10 名、CRI : 3.7、SO₂発生量 : 0.024 mg/g) 及び同社製 LV3
 (市販の PAS 樹脂、商品名、CRI : 3.2、SO₂発生量 : 0.022 mg
 /g) を、2 軸押出機を用い、ガラス繊維 (旭ファイバーガラス製、JAF59
 1 (商品名)) を押出機の下流よりサイドフィードしながら、310℃でペレ
 ット化した (PAS 樹脂/ガラス繊維 = 60 : 40 (重量比))。尚、実施例 9
 15 及び比較例 4 では、上記のアミノシラン系カップリング剤 (SH6020) 0.
 6 重量部を、また、実施例 10 では、上記のエポキシシラン系カップリング剤
 (SH6040) 0.6 重量部を熔融混練時にそれぞれ添加した。樹脂組成物の
 調製は、再現性を確認するために、実験日を変えて 3 回行った。得られた樹脂組
 成物の実用物性の評価結果を表 2 及び表 3 に示す。

表 2

	PAS樹脂	PAS樹脂組成物 (PAS樹脂/ガラス繊維=60:40 (重量比))		
		SFL (mm)	曲げ強度 (MPa)	硫黄臭
実施例 6	PAS1	1回目 152	252	○
		2回目 154		
		3回目 152		
実施例 7	PAS2	1回目 139	275	○
		2回目 139		
		3回目 137		
実施例 8	PAS3	1回目 132	272	○
		2回目 134		
		3回目 135		
実施例 9 ^{*1}	PAS1	1回目 142	273	○
		2回目 143		
		3回目 140		
実施例 10 ^{*2}	PAS1	1回目 141	272	○
		2回目 139		
		3回目 139		
実施例 11	PAS4	1回目 298	208	○
		2回目 301		
		3回目 297		
実施例 12	PAS5	1回目 148	249	○
		2回目 146		
		3回目 145		

* 1 : 熔融混練時に、アミノシラン系カップリング剤 (SH6020) を0.6重量部添加した。

* 2 : 熔融混練時に、エポキシシラン系カップリング剤 (SH6040) を0.6重量部添加した。

表 3

	PAS樹脂	PAS樹脂組成物 (PAS樹脂/ガラス繊維=60:40 (重量比))		
		SFL (mm)	曲げ強度 (MPa)	硫黄臭
比較例 3	PAS 6	1 回目 160	250	×
		2 回目 146	245	
		3 回目 169	252	
比較例 4 ^{*1}	PAS 6	1 回目 117	271	×
		2 回目 128	272	
		3 回目 105	265	
比較例 5	PAS 7	1 回目 345	199	×
		2 回目 303	210	
		3 回目 322	202	
比較例 6	LN 2	1 回目 164	250	×
		2 回目 176	245	
		3 回目 161	253	
比較例 7	LV 3	1 回目 170	250	×
		2 回目 145	252	
		3 回目 151	253	

* 1: 熔融混練時に、アミノシラン系カップリング剤 (SH6020) を 0.6 重量部添加した。

産業上の利用可能性

本発明によれば、ロットによる流動性のブレが少なく、成形時の硫黄臭の発生が少ないポリアリーレンスルフィド樹脂及びその組成物、並びにこれらの製造方法を提供することができる。

請求の範囲

1. 320℃でのカップリング反応性指数が2.0以下であり、300℃でのSO₂発生量が0.02mg/g以下であるポリアリーレンスルフィド樹脂。
5
2. 非プロトン性有機溶媒中で、硫化リチウムと、多官能ハロゲン化芳香族化合物とを重合反応させることを含む請求の範囲第1項に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂の製造方法。
- 10 3. さらに、重合反応後、熔融状態で洗浄することを含む請求の範囲第2項記載のポリアリーレンスルフィド樹脂の製造方法。
4. さらに、洗浄後、シラン系カップリング剤を添加して熔融混練することを含む請求の範囲第3項記載のポリアリーレンスルフィド樹脂の製造方法。
15
5. 請求の範囲第1項記載のポリアリーレンスルフィド樹脂と、無機フィラーとを含むポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。
6. さらに、シラン系カップリング剤を含む請求の範囲第5項記載のポリアリー
20 レンスルフィド樹脂組成物。
7. 請求の範囲第1項記載のポリアリーレンスルフィド樹脂と、無機フィラーとをブレンドして、熔融混練し、さらに、熔融混練時にシラン系カップリング剤を添加することを含む請求の範囲第6項記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成
25 物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/15141

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G75/04, C08L81/02, C08K3/00, C08K5/5415

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G75/00-75/23, C08L81/00-81/10, C08K3/00-13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-293939 A (Petroleum Energy Center), 09 October, 2002 (09.10.02), Claims; Par. No. [0027]; examples & WO 02/81548 A1	1-7
X	JP 2002-293938 A (Petroleum Energy Center), 09 October, 2002 (09.10.02), Claims; Par. No. [0026]; examples & WO 02/81550 A1	1-7
X Y	JP 62-253622 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 05 November, 1987 (05.11.87), Claims; page 7, lower right column, line 13 to page 8, upper left column, line 12	1-3, 5 4, 6, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
05 February, 2004 (05.02.04)

Date of mailing of the international search report
17 February, 2004 (17.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15141

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-272801 A (Tonen Chemical Corp.), 21 October, 1997 (21.10.97), Claims; Par. No. [0034]; examples (Family: none)	1-7
Y	JP 8-253587 A (Tonen Chemical Corp.), 01 October, 1996 (01.10.96), Claims; examples (Family: none)	1-7
Y	JP 8-170016 A (Tonen Chemical Corp.), 02 July, 1996 (02.07.96), Claims; Par. No. [0033]; examples (Family: none)	1-7
Y	JP 5-239212 A (Tonen Corp.), 17 September, 1993 (17.09.93), Claims; Par. No. [0030]; examples (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/15141

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C08G75/04, C08L81/02, C08K3/00, C08K5/5415

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C08G75/00-75/23, C08L81/00-81/10, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-293939 A (財団法人石油産業活性化センター), 2002.10.09, 特許請求の範囲, [0027], 実施例 &WO 02/81548 A1	1-7
X	JP 2002-293938 A (財団法人石油産業活性化センター), 2002.10.09, 特許請求の範囲, [0026], 実施例 &WO 02/81550 A1	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.02.2004

国際調査報告の発送日

17.2.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大熊 幸治

4J

9042

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 62-253622 A (出光石油化学株式会社) , 1987. 11. 05, 特許請求の範囲, 7 頁右下欄 13 行-8 頁左上欄 12 行 (ファミリーなし)	1-3, 5 4, 6, 7
Y	JP 9-272801 A (東燃化学株式会社) , 1997. 10. 21, 特許請求の範囲, [0034], 実施例 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 8-253587 A (東燃化学株式会社) , 1996. 10. 01, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 8-170016 A (東燃化学株式会社) , 1996. 07. 02, 特許請求の範囲, [0033], 実施例 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 5-239212 A (東燃株式会社) , 1993. 09. 17, 特許請求の範囲, [0030], 実施例 (ファミリーなし)	1-7